# Über Derivate

## des 1-Methyl-, des 3-Methyl- und des 1,6-Dimethyl-Fluorenons

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Freiburg in der Schweiz
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HERMANN LIENERT

aus Einsiedeln

# Über Derivate

## des 1-Methyl-, des 3-Methyl- und des 1,6-Dimethyl-Fluorenons

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Freiburg in der Schweiz
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HERMANN LIENERT
aus Einsiedeln

Auf Antrag der Herren Professoren L. Chardonnens und H. de Diesbach von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz angenommen.

Freiburg, den 31. März 1948

Der Dekan:
L. WEBER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck der Verlagsanstalt Benziger & Co. AG., Einsiedeln

*Meinen lieben Eltern*

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Freiburg in der Schweiz auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *L. Chardonnens* ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *L. Chardonnens*, für sein stets bewiesenes Interesse und Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. *H. von Diesbach*, Direktor des Chemischen Institutes, bin ich für seine stete Unterstützung und tatkräftige Förderung meiner Ausbildung zu großem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

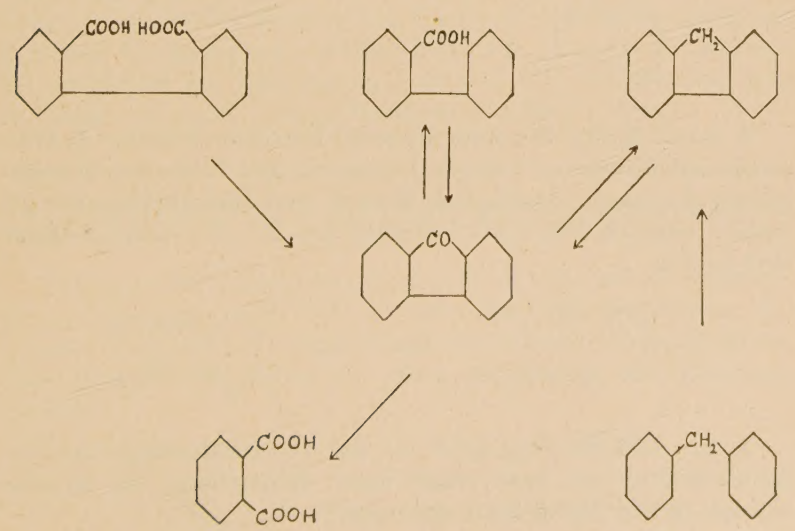
https://archive.org/details/IA41538116_0076

# EINLEITUNG

Im Jahre 1872 fanden *R. Fittig* und *E. Ostermayer*, daß sich bei der Destillation der Diphensäure mit gebranntem Kalk ein Keton bildet[1]. 1873 erhielten sie das gleiche Keton beim Erhitzen der Diphenyl-o-carbonsäure mit Calciumoxyd[2]. Es ließ sich durch Reduktion mit Zinkstaub[3] in einen Kohlenwasserstoff überführen, welchen *Berthelot*[4] 6 Jahre früher im Teeröl entdeckt und Fluoren genannt hatte. *C. Graebe*[5] erhielt denselben Kohlenwasserstoff, als er Dämpfe von Diphenylmethan durch glühende Röhren leitete. Im Jahre 1894 oxydierten *C. Graebe* und *A. Rateanu*[6] das Fluoren mit Chromtrioxyd in Eisessig zum selben Keton, das *Fittig* durch die Kalkdestillation der Diphensäure erhalten hatte.

Durch die Alkalischmelze kann das Keton wieder zu Diphenyl-o-carbonsäure zurückverwandelt werden; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es zu Phthalsäure abgebaut.

Auf Grund dieser Tatsachen nahm man für das Keton die Formel des Diphenylenketons an und nannte es Fluorenon.



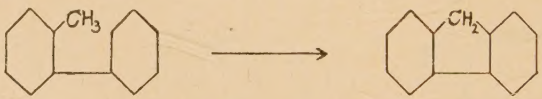
Die Darstellungs- und Bildungsarten in der Fluoren- und Fluorenonreihe können folgendermaßen geordnet werden:

## A. SYNTHESEN AUS DIPHENYL-DERIVATEN

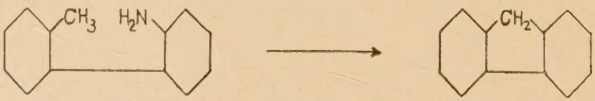
1. Wie schon oben erwähnt, besteht das älteste Verfahren, Fluorenon zu gewinnen, in der Destillation der Diphensäure mit gebranntem Kalk[1]. Außer dem Fluorenon wurden auf diese Weise u. a. auch das 2-Nitro-5-carboxy-fluorenon [7] und das 3,6-Dimethyl-fluorenon [8] hergestellt.

2. Aus Diphenyl-o-carbonsäure und deren Homologen und Derivaten können Fluorenone erhalten werden durch Erhitzen mit Kalk oder durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. So wurde das Fluorenon selbst[2], dann das 4-Methyl-fluorenon[9a] und das 2-Chlor-, 3-Chlor-, 2-Brom-, 3-Brom- und 2-Nitro-fluorenon[10] usw. erhalten.

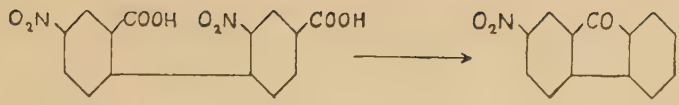
3. Aus 2-Methyl-diphenyl bzw. aus 2,2′-Dimethyl-diphenyl erhielt *M. Orchin* [9] in neuester Zeit durch Dehydrierung bei wiederholtem Überleiten über Palladiumkatalysator bei 450° das Fluoren bzw. das 4-Methyl-fluoren.




4. Aus 2-Methyl-2′-amino-diphenyl-Derivaten konnten *L. Mascarelli* und Mitarbeiter[11] durch Diazotieren und Verkochen in wechselnder Ausbeute verschiedene Methyl- und Dimethylfluorene gewinnen, nämlich 3-Methyl-, 4-Methyl, 2,6-, 2,7-, 2,5- und 3,5-Dimethyl-fluoren.




5. Ein anderer Weg geht aus der 2′,4-Dinitro-diphenyl-2,4′-dicarbonsäure aus; man erhält durch Behandlung mit Kupferchromit in Chinolin 2-Nitro-fluorenon[12].




6. Auch aus o-Aldehydo-diphenyl-Derivaten konnten durch Erhitzen mit Kupferpulver substituierte Fluorenone dargestellt werden, z. B. aus dem 2-Methoxy-3′,4′-methylendioxy-diphenyl-6′-aldehyd das 4-Methoxy-6,7-methylendioxy-fluorenon[13].

## B. SYNTHESEN AUS DIPHENYLMETHAN-DERIVATEN

Wie weiter vorn gesagt, stellte *C. Graebe*[5] Fluoren dar, indem er Diphenylmethan durch glühende Röhren leitete. Auf derselben Erscheinung beruht wahrscheinlich die von *N. Elagina* und *D. Zelinsky*[14] festgestellte Bildung von Fluoren bei der Behandlung von 2,3-Benz-1,3,3-bicyclo-$\triangle^2$-nonen (selbst aus 1-Benzyl-cyclohexanol (1) erhältlich) mit Palladiumtierkohle im Wasserstoffstrom, denn es bildet sich dabei Diphenylmethan in größerer Menge.

## C. SYNTHESEN AUS BENZOPHENON-DERIVATEN

1. Eine große Ausdehnung hat die Fluorenonsynthese gefunden, welche Homologe und Derivate des o-Amino-benzophenons verwendet. Aus dem o-Amino-benzophenon selbst wird durch Diazotierung und Verkochung der Ring geschlossen und Fluorenon gebildet.

Zahlreiche Fluorenon-Derivate wurden, manchmal in guter Ausbeute, auf diese Weise dargestellt. Es seien nur einige Beispiele angeführt:

3-Methyl-fluorenon[15], 1,4-Dimethyl-[16], 2,3-Dimethyl-fluorenon[17], ferner 1,3- und 3,6-Dimethyl-fluorenon[8], und schließlich 3-Methyl-2-nitro- und 3-Methyl-7-nitro-fluorenon[18].

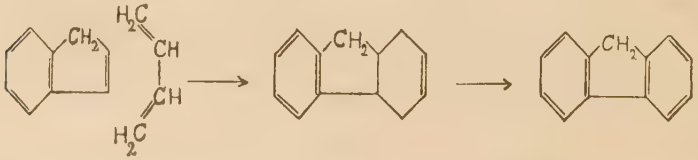
2. Aus o-halogenierten Benzophenonen werden ebenfalls Fluorenon-Derivate gebildet. Durch langes Erhitzen beim Siedepunkt wird aus dem Keton Halogenwasserstoff abgespalten und dadurch der Ring geschlossen. Das 2,6-Dibrom-benzophenon gibt z. B. in sehr geringer Ausbeute das 1-Brom-fluorenon[19].

Nach einem in neuester Zeit ausgearbeitetem Verfahren erhitzt man das o-Chlor-benzophenon oder dessen Derivate mit Alkali und KupferII-oxyd, sowie Eisenpulver im Rohr auf 200—250° und gewinnt so in ziemlich guter Ausbeute z. B. das Fluorenon selbst oder das 3-Methyl-fluorenon[20].

3. Es sei noch erwähnt, daß die Versuche, die *Schollsche* Reaktion (Dehydrierung mit Hilfe von Aluminiumchlorid) auf Benzophenon anzuwenden, zu keinem Ergebnis geführt haben[21].

## D. DIENSYNTHESEN

*K. Alder* und *H. F. Rickert*[22] stellten durch Erhitzen von Inden und Butadien unter Druck das $\triangle^2$-Tetrahydro-fluoren und daraus durch Selendehydrierung das Fluoren dar.

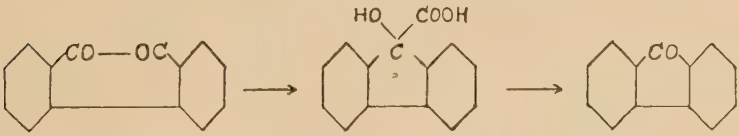



Auf ähnliche Weise erhielten sie das 2,3-Dimethyl-fluoren aus Inden und 2,3-Dimethyl-butadien.

Zum selben 2,3-Dimethyl-fluoren ist *S. Fujise*[23] ebenfalls durch Diensynthese auf einem andern Wege gekommen. Aus 2,3-Dimethyl-butadien und Zimtsäure erhielt er die 2-Phenyl-4,5-dimethyl-$\triangle^4$-tetrahydrobenzoesäure; durch Hydrierung und Ringschluß bekam er das 2,3-Dimethyl-hexahydro-fluorenon, aus welchem dann durch Dehydrierung mit Selen ein Gemisch von 2,3-Dimethyl-fluoren und 2,3-Dimethyl-fluorenon gewonnen wurde.

## E. RINGVERENGUNG

Aus Phenanthrenchinon wird durch Ringverengung auf verschiedene Weise Fluorenon gebildet: z. B. durch Destillation mit Calciumoxyd[24]. Man erhält es auch, wenn man Phenanthrenchinon der Benzilsäureumlagerung unterwirft[25] und die gebildete Diphenylenglykolsäure mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert.



## THEORETISCHER TEIL

I. *L. Chardonnens* und *Ch. Perriard* stellten im hiesigen Institut neben andern Derivaten des 3-Methyl-fluorenons auch das 3-Methyl-2-nitro-fluorenon (I)[18] dar. Die Synthese ging vom p-Toluidin aus und führte über 8 Stufen zum erwähnten Produkt. Die Ausbeute dieser Synthese betrug, auf p-Toluidin berechnet, 4% der Theorie. Wegen dieser schlechten Ausbeute stellte ich mir zuerst die Aufgabe, andere Wege zu suchen, um das 3-Methyl-2-nitro-fluorenon herzustellen.

Dieselben Autoren hatten ebenfalls festgestellt, daß die direkte Nitrierung des 3-Methyl-fluorenons nicht zum Ziele führt; unter milden Bedingungen blieb das Ausgangsmaterial unverändert, waren die Bedingungen schärfer, dann bildete sich 3-Methyl-2,7-dinitro-fluorenon und sogar ein Trinitro-Derivat[26].

Das Fluorenon selbst verhält sich bei der Nitrierung wie das 3-Methyl-fluorenon. Zwar erhält man nach Angaben von *G. Schultz*[27] unter bestimmten Bedingungen ein Mononitro-Derivat, das 2-Nitro-fluorenon, welches sich aber nach andern Autoren nur in sehr geringer Menge bildet[28]. Aus diesen Gründen stellt man das 2-Nitro-fluorenon besser durch Oxydation des 2-Nitro-fluorens dar, welches sich glatt durch Nitrierung des Fluorens erhalten läßt[29].

Eine erste Möglichkeit, das 3-Methyl-2-nitro-fluorenon zu erhalten, war entsprechend, das 3-Methyl-fluorenon zum 3-Methyl-fluoren zu reduzieren, dieses zu nitrieren und dann wieder zu oxydieren.

Um das 3-Methyl-fluorenon (II) darzustellen, ging ich wie die oben erwähnten Autoren von tosylierter Anthranilsäure aus, deren Säurechlorid nach *F. Ullmann* und *H. Bleier*[30] in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Toluol kondensiert wurde. Durch konz. Schwefelsäure wurde aus dem Kondensationsprodukt die p-Toluolsulfogruppe abgespalten und das erhaltene 4-Methyl-2′-amino-benzophenon durch Diazotierung und Verkochung nach *F. Ullmann* und *E. Mallet*[15] in das gewünschte Produkt überführt.

*A. Sieglitz* und *J. Schatzkes*[31] stellten das 3-Methyl-fluoren durch Reduktion des 3-Methyl-fluorenons mittels Jodwasserstoff-

säure dar. Da die Jodwasserstoffsäure schwer erhältlich war, versuchte ich zunächst, die Ketogruppe mit Zinkamalgam und Salzsäure nach *Clemmensen* zu reduzieren, erhielt indessen keine befriedigenden Resultate. Deshalb verwendete ich die Methode von *Wolff-Kishner*; es bildete sich aus dem 3-Methyl-fluorenon durch Behandlung mit Hydrazinhydrat und Natriumalkoholat quantitativ das 3-Methyl-fluoren (III).

Das 3-Methyl-fluoren wurde nun mit konz. Salpetersäure von der Dichte 1,4 in Eisessig mononitriert. Es entstand dabei allerdings ein Gemisch von zwei Produkten, aus dem das reine 3-Methyl-2-nitro-fluoren (IV) durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol isoliert werden konnte. Da die andere Komponente (wahrscheinlich ein Isomeres) nur in geringer Menge vorhanden ist, kann man direkt das rohe Gemisch mit Natriumbichromat in Eisessig oxydieren und erhält so fast quantitativ das gewünschte 3-Methyl-2-nitro-fluorenon (I). Die Ausbeute dieser Synthese ist gut; sie beträgt, auf Anthranilsäure berechnet, 20% der Theorie.

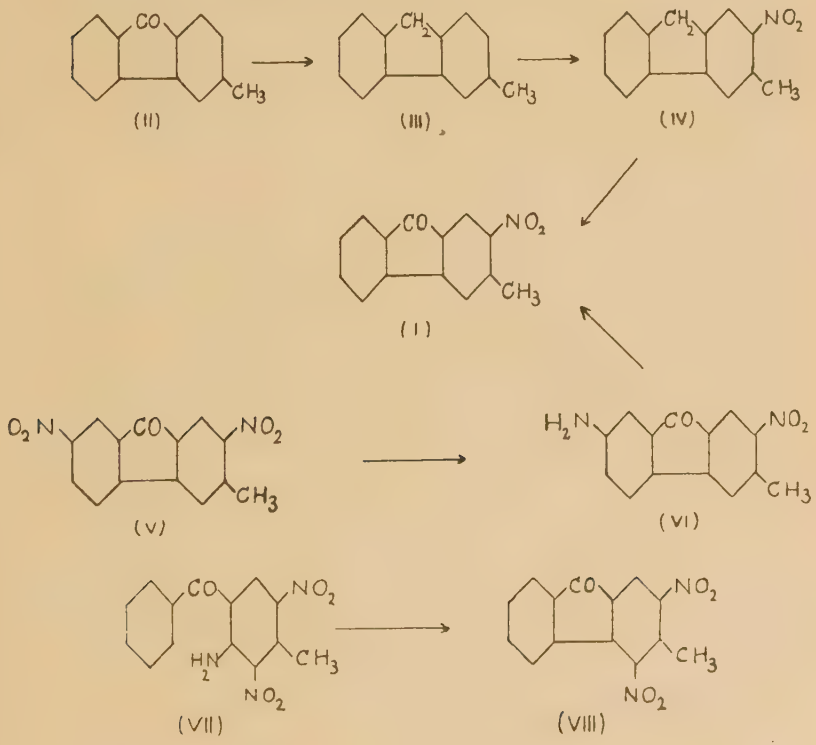
Eine weitere Möglichkeit, zum 3-Methyl-2-nitro-fluorenon zu gelangen, besteht darin, das von *L. Chardonnens* und *Ch. Perriard* erhaltene 3-Methyl-2,7-dinitro-fluorenon (V)[32] mit Ammoniumsulfid partiell zu reduzieren und die Aminogruppe des braunroten 3-Methyl-2-nitro-7-amino-fluorenons (VI) durch Diazotierung und Verkochung mit Alkohol und KupferI-oxyd gegen Wasserstoff auszutauschen. Das 3-Methyl-2,7-dinitro-fluorenon wird, wie oben erwähnt, durch Nitrierung des 3-Methyl-fluorenons erhalten und dieses aus Anthranilsäure auf dem oben beschriebenen Wege. Hier beträgt die Ausbeute, wieder auf Anthranilsäure bezogen, 11% der Theorie.

Beide neuen Synthesen können also in vorteilhafter Weise die erste Darstellungsart ersetzen.

In der gleichen oben angeführten Arbeit versuchten *L. Chardonnens* und *Ch. Perriard*[32] das 3-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon darzustellen, aber ohne Erfolg. Die Schwierigkeiten bestanden offenbar darin, das 4-Methyl-3,5-dinitro-6-amino-benzophenon (VII) zu diazotieren, damit dann durch Verkochung der Ring hätte geschlossen werden können. Zuerst versuchte ich, in konz. Schwefelsäure mit Nitrosylsulfat zu diazotieren, auf Eis zu gießen, dem eine Spatelspitze Naturkupfer C zugesetzt war, und darauf zu verkochen. Auf diese Weise erhielt ich die ersten Spuren des gesuchten

Produktes. Besser kam ich zum Ziele, als ich eine Vorschrift benutzte, die *F. Ullmann* und *J. Broido*[33] für die Darstellung des 2,4-Dinitro-fluorenons aus 2-Amino-3,5-dinitro-benzophenon angeben. Ich löste das 4-Methyl-3,5-dinitro-6-amino-benzophenon (VII) in 85—90%iger Schwefelsäure, diazotierte bei gewöhnlicher Temperatur mit Nitrosylsulfat und erhitzte die Diazolösung ohne weiter zu verdünnen. Es gelang mir dadurch, das 3-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon (VIII) in annehmbarer Ausbeute zu erhalten.

Durch Nitrierung dieses Fluorenons gelangte ich zum gleichen Trinitro-Derivate, das *L. Chardonnens* und *Ch. Perriard* einerseits durch Nitrierung des 3-Methyl-fluorenons, anderseits durch Weiternitrierung des 3-Methyl-2,7-dinitro-fluorenons erhalten haben[34]. Durch die Synthese des 3-Methyl-2,4-dinitro-fluorenons und seine weitere Nitrierung ist die Konstitution des Trinitro-Derivates als 3-Methyl-2,4,7-trinitro-fluorenon nun erwiesen.



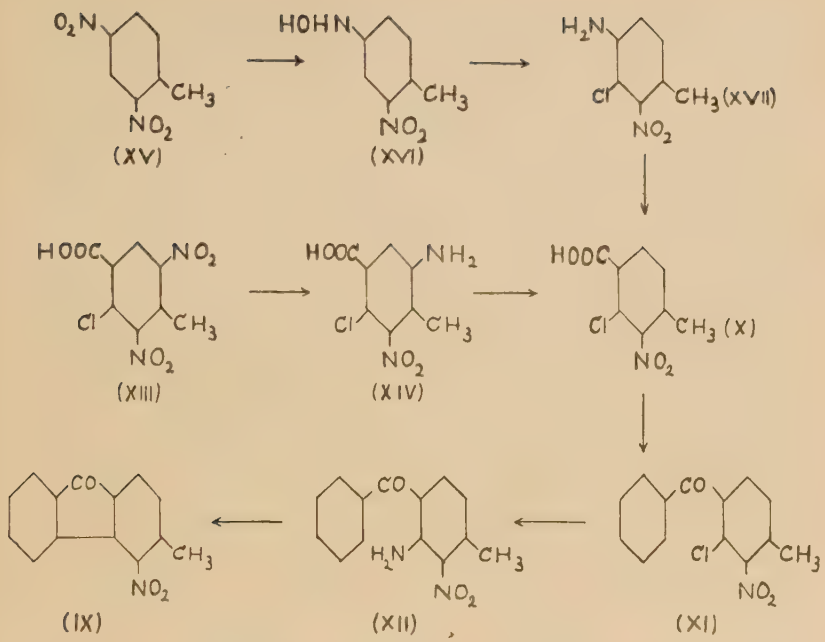
II. Aus dem oben Gesagten folgt, daß die Gewinnung des 3-Methyl-2-nitro-fluorenons keine großen Schwierigkeiten bereitet. Man erhält, wie bemerkt, aus der Anthranilsäure als Ausgangsmaterial in 7 Stufen das gewünschte Produkt in 20%iger Ausbeute.

Die Darstellung des isomeren 3-Methyl-4-nitro-fluorenons (IX) stieß dagegen auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Für die erste Synthese, die ich in Angriff nahm, benötigte ich die 4-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure (X). Diese Säure hätte nach *Friedel-Crafts* das 4-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon (XI), dieses durch Einwirkung von Ammoniak das 4-Methyl-3-nitro-2-amino-benzophenon (XII) gegeben, welches dann auf bekannte Weise das 3-Methyl-4-nitro-fluorenon ergeben hätte.

Über die 4-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure findet man nur eine einzige Angabe in der Literatur. Sie entsteht vielleicht und dann nur in kleinster Menge nach *A. Claus* und *N. Davidsen*[35] bei der Nitrierung der 4-Methyl-2-chlor-benzoesäure. Die gewünschte Säure sollte nun aus der von den gleichen Autoren beschriebenen 4-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzoesäure (XIII) durch partielle Reduktion und Austausch der entstandenen Aminogruppe gegen Wasserstoff herstellbar sein. Ich erhielt aber trotz Anwendung verschiedener Methoden nie ein definiertes Reduktionsprodukt und gab daher den Weg auf.

Ein anderer Weg, dieselbe Säure zu erhalten, ging vom 2,4-dinitro-toluol (XV) aus und führte über das 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol (XVI) zum 2-Nitro-3-chlor-4-amino-toluol (XVII), welches dann durch *Sandmeyer*-Reaktion in das Nitril und dieses in die gewünschte Säure überführt werden sollte.

Ich versuchte die Reduktion des 2,4-Dinitro-toluols nach *E. Bamberger* und *O. Baudisch*[36] mit Zinkstaub und Salmiak und nach *K. Brand* und *H. Zöller*[37] auf elektrolytischem Wege. In keinem Falle erhielt ich befriedigende Resultate. Besser ließ sich das 2,4-Dinitro-toluol durch Wasserstoff an Palladiumtierkohle nach *K. Brand* und *J. Steiner*[38] zu 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol reduzieren. Da aber die Überführung des letzteren in 2-Nitro-3-chlor-4-amino-toluol mit sehr schlechter Ausbeute vor sich ging, mußte auch dieser Weg aufgegeben werden, zumal Palladium schwer erhältlich und sehr teuer war.




III. Von den Methyl-Homologen des Fluorenons sind bis jetzt das 2-,3- und 4-Methyl-fluorenon bekannt. Merkwürdigerweise ist aber das 1-Methyl-fluorenon noch nicht beschrieben worden. Daher hatte ich zunächst geplant, diese Lücke auszufüllen.

Als Ausgangsprodukt benützte ich das 2-Amino-3-chlor-toluol. Das technische Produkt, das mir die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel freundlicherweise zur Verfügung stellte, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke, konnte durch fraktionierte Destillation gereinigt werden. Durch *Sandmeyer*-Reaktion führte ich es analog den Angaben von *A. Weißberger*, *H. Bach* und *E. Straßer*[39] für das 4-Methyl-2-chlor-benzonitril, in das von *J. Kenner* und *E. Witham*[40] beschriebene 6-Methyl-2-chlor-benzonitril über, verseifte dieses, ebenfalls nach letzteren Autoren, zum Amid, das durch Behandlung mit salpetriger Säure nach *Bouveault* in die 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure (XVIII) überführt wurde.

Diese Säure kann durch Auflösen in konz. Salpetersäure (d = 1,52) leicht in ein bisher unbekanntes Mononitro-Derivat verwandelt werden. Dabei mußte mit der Möglichkeit gerechnet wer-

den, daß sich zwei Isomere bilden, nämlich die 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure und die 6-Methyl-5-nitro-2-chlor-benzoesäure. Es zeigte sich aber, daß unter den erwähnten Bedingungen nur ein einziges Produkt gebildet wurde und zwar, wie weiter unten bewiesen werden soll, die 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure (XIX). Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid ließ sich daraus das Säurechlorid herstellen, das in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol kondensiert wurde und das 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon (XX) ergab. Einige Schwierigkeiten bereitete wider Erwarten der Austausch des Chloratoms gegen die Aminogruppe. Im Falle des isomeren 3-Methyl-2-nitro-6-chlor-benzophenons genügte 8-stündiges Erhitzen auf 180° mit alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr[18]. Beim 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon war ich trotz der lockernden Wirkung, welche die Nitrogruppe hier ebenfalls auf das Chloratom ausüben kann, genötigt, 60 Stunden auf 190—210° im Einschlußrohr zu erhitzen und erhielt auf diese Weise das 6-Methyl-3-nitro-2-amino-benzophenon (XXI) in ca. 50%iger Ausbeute. Andere Bedingungen, den Austausch zu erleichtern unter Zusatz von Katalysatoren (Kupfer I-oxyd, Kupfersulfat, Naturkupfer C oder Kupfer und Jod) oder andere Methoden, wie Behandlung des Körpers in einem Gemisch von Acetamid und Phenol mit gasförmigem Ammoniak[41] oder Erhitzen mit p-Toluol-sulfamid[42] in hochsiedenden Lösungsmitteln verbesserten das Ergebnis nicht oder zeitigten überhaupt kein Resultat.

Durch Diazotierung und Verkochung wird das 6-Methyl-3-nitro-2-amino-benzophenon in das 1-Methyl-4-nitro-fluorenon (XXII) überführt. Als Nebenprodukt der Verkochung bildet sich das 6-Methyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon (XXIII), das durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge ausgezogen werden kann. Die Umwandlung des 1-Methyl-4-nitro-fluorenons in das 1-Methyl-fluorenon (XXV) sollte durch Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe und anschließende Desaminierung erfolgen. Die Reduktion gelang mit Ammoniumsulfid und ich erhielt in guter Ausbeute das 1-Methyl-4-amino-fluorenon (XXIV) in roten Nadeln vom Smp. 161—162°. Durch Diazotierung und Verkochung mit Alkohol und Kupfer I-oxyd erhält man dann ein gelbes Produkt, das sich mit Schwierigkeiten durch Chromatographie und Kristallisation reinigen läßt. Die Ausbeute beträgt

nur 33% der Theorie. Das Produkt kristallisiert in Nadeln oder Plättchen vom Smp. 99—100°. Möglicherweise ist der Körper nicht vollkommen rein gewesen, denn die Analyse ergab einen etwas zu niedern Kohlenstoffgehalt. Die geringe erhaltene Menge gestattete eine weitere Reinigung und Wiederholung der Analyse nicht mehr.

Bei der Nitrierung der 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure (XVIII) können sich zwei Mononitro-Derivate bilden: die 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure und die 6-Methyl-5-nitro-2-chlor-benzoesäure. Wie oben erwähnt, bekam ich bei dieser Reaktion nur ein einziges Produkt, welchem eine von diesen beiden Formeln zukommt.

Die erhaltene Säure wurde in Chinolinlösung in Gegenwart von Kupfer-chromit und Kupferpulver decarboxyliert und das nun in Alkali unlösliche ölige Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat oxydiert. Es bildete sich dabei p-Nitro-benzoesäure. Die Identifizierung erfolgte sowohl durch Mischprobe mit reiner p-Nitro-benzoesäure als auch durch Vergleich der Methylester.

Man muß annehmen, daß bei der Behandlung der Ausgangssäure mit Kupferchromit und Kupferpulver gleichzeitig mit der Decarboxylierung eine reduktive Abspaltung des Chloratoms eintrat. Ähnliche Fälle habe ich allerdings in der Literatur nicht finden können. Auf jeden Fall beweist die Bildung der p-Nitro-benzoesäure, daß in der ursprünglichen mononitrierten Säure die Nitrogruppe sich in p-Stellung zur Methyl-gruppe befindet, daß also dieser Säure die Konstitution der 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure (XIX) zukommt. Die isomere 6-Methyl-5-nitro-2-chlor-benzoesäure hätte, auf analoge Weise behandelt, o-Nitro-benzoesäure ergeben müssen.

Eine weitere Stütze für die eben auf chem. Wege bewiesene Konstitution des Mononitro-Derivates der 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure besitzt man in der physikalischen Untersuchung des aus dieser Säure durch Kondensation mit Benzol erhaltenen Ketons. Die experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes dieses Ketons, die von Hr. Dr. *V. Hardung* in freundlichster Weise im hiesigen Physikalischen Institut ausgeführt wurde, ergab einen Wert von 7,45 Debye-Einheiten. Die Berechnung des Momentes aus den bekannten Gruppenmomenten, welche ich ebenfalls Hr. *Hardung* verdanke, ergibt für die Konstitution eines 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenons den Wert von 8,7 D. E. Hingegen berechnet

man für das isomere 6-Methyl-5-nitro-2-chlor-benzophenon ein Dipolmoment von nur 3,0 D. E.

Es steht also außer Zweifel, daß die Nitrogruppe in der Mononitro-Säure und im daraus entstandenen Keton die p-Stellung zur Methylgruppe besetzt.

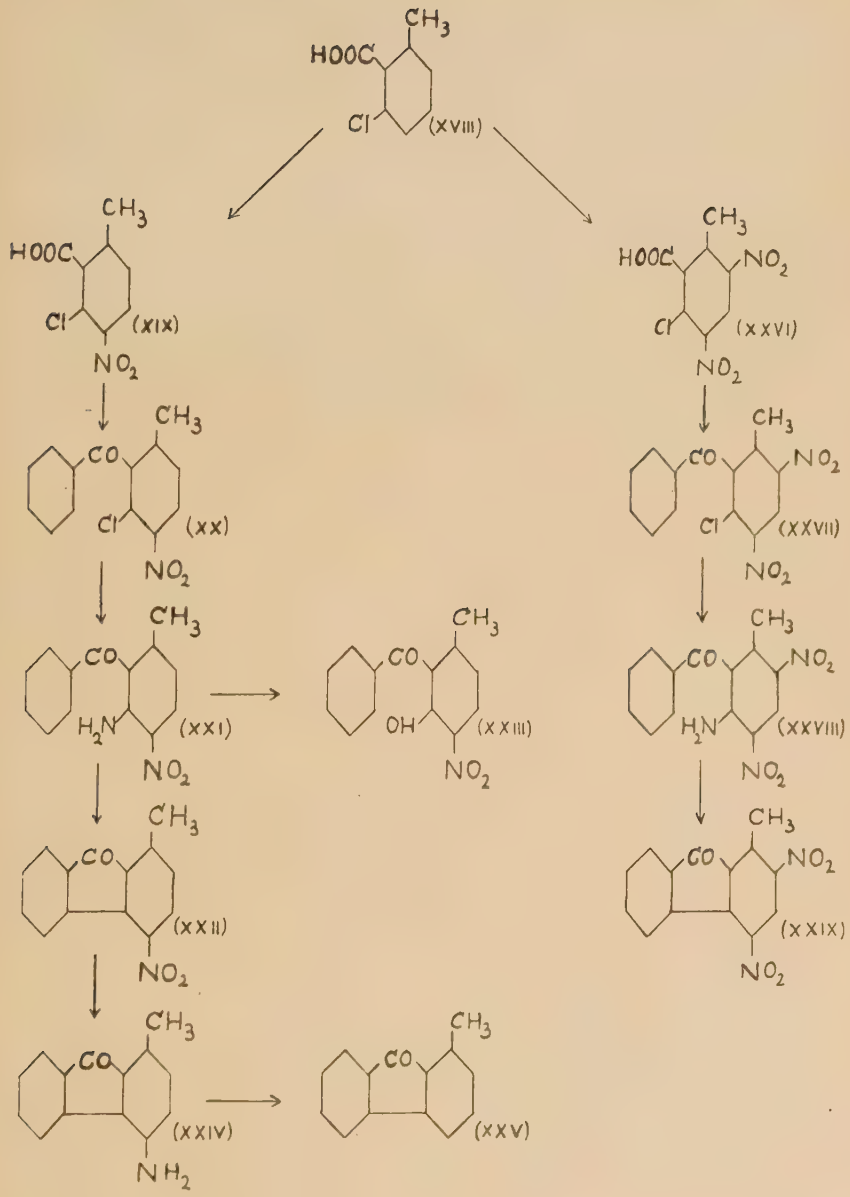
Die für die Darstellung des 1-Methyl-4-nitro-fluorenons und daraus des 1-Methyl-fluorenons selbst verwendete 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure konnte auch für die Darstellung eines weitern Derivates benutzt werden, nämlich des 1-Methyl-2,4-dinitro-fluorenons (XXIX).

Mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nitriert, liefert die 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure in fast quantitativer Ausbeute eine Dinitrosäure, welcher ohne Zweifel die Konstitution einer 6-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzoesäure (XXVI) zukommt. Diese ergibt nach bekannten Reaktionen über die Stufen: 6-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzophenon (XXVII) und 6-Methyl-3,5-dinitro-2-amino-benzophenon (XXVIII) das 1-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon (XXIX). In 6 Stufen liefert diese Synthese eine Ausbeute von 22% der Theorie (auf das 2-Amino-3-chlor-toluol bezogen).

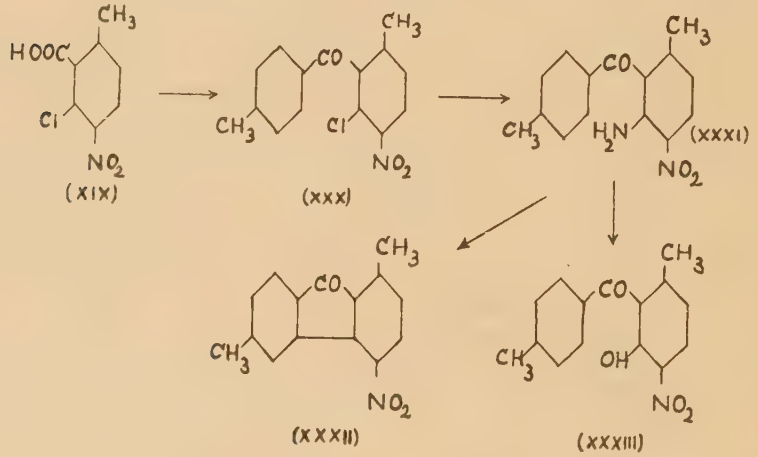
Versuche, aus dem 1-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon durch partielle Reduktion und Eliminierung der Aminogruppe das isomere 1-Methyl-2-nitro-fluorenon zu gewinnen, haben nicht zum Ziele geführt, da schon die partielle Reduktion ein uneinheitliches Reaktionsprodukt lieferte.

IV. Unter den 10 möglichen Dimethyl-fluorenonen, in denen die zwei Methylgruppen auf die beiden Benzolkerne verteilt sind, ist bis jetzt nur ein einziges beschrieben worden, nämlich das 3,6-Dimethyl-fluorenon. Das Produkt wurde von *A. Würmli*[8] aus der 4-Methyl-2-amino-benzoesäure über die 5,5′-Dimethyl-diphenyl-2,2′-dicarbonsäure und über das 4,4′-Dimethyl-2-amino-benzophenon dargestellt.

Anderseits wurden von *L. Mascarelli* und Mitarbeiter[11] nach einer in der Einleitung erwähnten Methode verschiedene Dimethyl-fluorene erhalten: 2,5-,2,6-, 2,7- und 3,5-Dimethyl-fluoren. Diese Substanzen wurden aber nicht in die entsprechenden Fluorenone überführt.


CH3
HOOC
Cl
(XVIII)
(XIX)
NO2
(XX)
(XXI)
(XXII)
(XXIV)
NH2
(XXIII)
OH
(XXV)
(XXVI)
(XXVII)
(XXVIII)
(XXIX)
CO
H2N

Es ist mir gelungen, ein Derivat des 1,6-Dimethyl-fluorenons darzustellen, nämlich das 1,6-Dimethyl-4-nitro-fluorenon (XXXII). Ich bin aus der 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure (XIX) ausgegangen, die mir schon zur Synthese des 1-Methyl-fluorenons gedient hatte. Sie wurde wie früher in das Säurechlorid überführt und dieses statt mit Benzol mit Toluol nach *Friedel-Crafts* kondensiert. In dem so erhaltenen 6,4′- Dimethyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon (XXX) ließ sich das Chloratom etwas besser gegen die Aminogruppe austauschen als im 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon. Durch Ringschluß in der üblichen, schon früher beschriebenen Weise erhielt ich aus dem 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-amino-benzophenon (XXXI) das 1,6-Dimethyl-4-nitro-fluorenon (XXXII). Auch hier bildet sich beim Verkochen der Diazolösung als Nebenprodukt ein Oxykörper, das 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon (XXXIII).




Die Ausbeute dieser 6-stufigen Synthese beträgt, auf 2-Amino-3-chlor-toluol bezogen, 9% der Theorie.

Materialmangel gestattete die Überführung des 1,6-Dimethyl-4-nitro-fluorenons durch Reduktion und Desaminierung in das 1,6-Dimethyl-fluorenon nicht mehr.

## PRAKTISCHER TEIL

### 3-Methyl-fluoren (III).

Man löst 4 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol, fügt dann 8 g 3-Methyl-fluorenon und 10 ccm Hydrazinhydrat (100%ig) hinzu und erwärmt das Gemisch im Einschlußrohr 6 Stunden auf 170°. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgesogen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 7 g; 94% der Theorie. Smp. 89°*. Nach zweimaliger Kristallisation aus Alkohol schmilzt das Produkt konstant bei 90°. (Lit.[31] Smp. 88°).

### 3-Methyl-2-nitro-fluoren (IV).

Man löst 1 g 3-Methyl-fluoren in 15 ccm heißem Eisessig und fügt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und unter Umschütteln 4 ccm Salpetersäure (d = 1,4) hinzu. Hierauf erhitzt man das Gemisch auf 80° und läßt dann 4–5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheidet sich eine gelbe Masse aus, die unscharf bei 125–133° schmilzt. Das rohe Reaktionsprodukt ist nicht einheitlich, besteht aber zum größten Teil aus 3-Methyl-2-nitro-fluoren. Rohausbeute 95% der Theorie.

Man löst nun das Gemisch in möglichst wenig heißem Alkohol und läßt erkalten. Es scheiden sich zunächst gelblich weiße Blättchen aus, die nach mehreren Kristallisationen aus Alkohol bei 139,5° schmelzen. Ausbeute 0,3 g; 24% der Theorie.

18,34 mg Subst. gaben 50,07 mg $CO_2$ und 7,99 mg $H_2O$**
11,02 mg Subst. gaben 0,61 ccm $N_2$ (19°, 727 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{11}O_2N$ (225,24) | Ber. | C 74,65 | H 4,92 | N 6,22% |
| | Gef. | C 74,50 | H 4,88 | N 6,19% |

* Alle Schmelzpunkte sind, falls nichts anderes angegeben wird, korrigiert.

** Die Halbmikroanalysen wurden von Frl. Dr. *E. Pfanner* im technisch-chemischen Laboratorium der E. T. H. in Zürich ausgeführt.

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man eine kleine Menge feiner weißer Nadeln, die bei 116° schmelzen und vielleicht ein noch nicht reines isomeres Nitroderivat darstellen. Die Analyse hat keine befriedigenden Resultate ergeben.

**3-Methyl-2-nitro-7-amino-fluorenon (VI).**

2 g 3-Methyl-2,7-dinitro-fluorenon[32] werden in einem Gemisch von 150 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm konzentrierter Ammoniak-Lösung suspendiert. Dann leitet man während ca. 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff ein und läßt dann auf dem Wasserbade unter Rückfluß sieden, wobei man einen schwachen Schwefelwasserstoffstrom unterhält. Nach 5 Stunden verdampft man den Alkohol, kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert und fällt das 3-Methyl-2-nitro-7-amino-fluorenon mit Ammoniak aus. Man saugt nun die roten Flocken ab, wäscht mit Wasser gut nach, saugt scharf ab und trocknet bei 100—110°. Man erhält so 1,2 g eines braunen bis roten Pulvers, das bei 224° schmilzt. Ausbeute 67% der Theorie.

Zur Reinigung wird das Produkt in 240 ccm heißem Aceton gelöst, die Lösung etwas eingeengt und nach dem Erkalten durch eine 3—4 cm hohe Aluminiumoxydschicht filtriert. Nach dem teilweisen Verdampfen des Acetons bilden sich kleine rotbraune Nädelchen, die bei 239° schmelzen.

Das 3-Methyl-2-nitro-7-amino-fluorenon ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, etwas leichter in Eisessig und Toluol. Es bildet ein schwer lösliches Chlorhydrat.

0,1026 g Subst. gaben 10,4 ccm $N_2$ (17°, 701 mm)
$C_{14}H_{10}O_3N_2$ (254,24) Ber. N 11,02%; Gef. N 11,00%

**3-Methyl-2-nitro-fluorenon (I).**

1. Die Oxydation des 3-Methyl-2-nitro-fluorens wurde analog den Angaben von *O. Diels*[29] zur Gewinnung des 2-Nitro-fluorenons aus 2-Nitro-fluoren ausgeführt. Zu diesem Zwecke ist es nicht notwendig, das reine 3-Methyl-2-nitro-fluoren vom Smp. 139,5° zu verwenden. Man kann mit Vorteil aus dem rohen Nitrierungsprodukt vom Smp. 125—133° ausgehen.

Man löst 4 g des erwähnten rohen Gemisches in 35 ccm Eisessig, gibt 12 g grob zerstoßenes Natriumbichromat hinzu und erwärmt das Ganze ca. 1 Stunde am Rückfluß zum Sieden. Es scheiden sich allmählich feine gelbe Nadeln aus, die abgesogen und aus Aceton umkristallisiert werden.

Man erhält so 3,5 g eines Produktes vom Smp. 240°. Es erwies sich als identisch mit dem auf synthetischem Wege erhaltenen 3-Methyl-2-nitro-fluorenon[26]. Eine Mischprobe mit dem synthetischen Produkt ergab keine Depression. Die Ausbeute beträgt, auf 3-Methyl-fluoren bezogen, 60% der Theorie.

2. Man löst 0,3 g rohes 3-Methyl-2-nitro-7-amino-fluorenon vom Smp. 224° in 15 ccm 80%iger Schwefelsäure und gibt bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 0,1 g Natriumnitrit in 2 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Man läßt etwa 5 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann die Diazolösung in 80 ccm siedenden Alkohol, in dem 0,1 g KupferI-oxyd aufgeschlämmt ist. Es setzt unter heftigem Aufschäumen Stickstoffentwicklung ein. Nach erfolgter Reaktion verdampft man den Alkohol auf dem Wasserbade, fügt 40—50 ccm Wasser hinzu und läßt erkalten. Man saugt den Niederschlag ab, verreibt ihn mit etwas 5%iger Natronlauge, saugt erneut ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet: 0,2 g. Ausbeute 71% der Theorie. Smp. 235°.

Nach 2 Kristallisationen aus Eisessig schmilzt das Produkt bei 240°. Die Mischprobe mit dem auf synthetischem Wege erhaltenen 3-Methyl-2-nitro-fluorenon zeigte ebenfalls keine Depression.

**3-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon (VIII).**

Man löst 4 g 4-Methyl-3,5-dinitro-2-amino-benzophenon[18] in einem Gemisch von 40 ccm konz. Schwefelsäure und 4 ccm Wasser, fügt zur braunorangen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 1,1 g Natriumnitrit in 20 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser und erhitzt das Reaktionsgemisch rasch auf 110—120°, wo heftige Sticktoffentwicklung eintritt. Wenn die Reaktion beendet ist, fügt man vorsichtig 35 ccm Wasser hinzu und läßt erkalten. Der Niederschlag wird abgesogen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge verrieben, mit Wasser nachgewaschen und erneut abgesogen. Nach dem Trocknen kristallisiert man das Produkt aus viel heißem Alkohol um. Nach nochmaliger Kristalli-

sation aus Eisessig bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 233°. Ausbeute 1,8 g, d. h. 48% der Theorie.

Das 3-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon kristallisiert in gelben Rhomben, die in Methyl- und Aethylalkohol schwer, in Eisessig und Benzol etwas leichter löslich sind.

0,1024 g Subst. gaben 9,3 ccm $N_2$ (16°, 709 mm)
$C_{14}H_8O_5N_2$ (284,22) Ber. N 9,86%; Gef. N 10,01%.

Das 3-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon wurde weiter nitriert. Man erhält ein Trinitro-Derivat vom Smp. 211°, das identisch ist mit dem Trinitro-Derivat vom gleichen Smp., welches aus 3-Methyl-fluorenon und aus 3-Methyl-2,7-dinitro-fluorenon erhalten wurde.

Ich löste 0,095 g 3-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon in 4 ccm konz. Schwefelsäure und versetzte bei 10° mit einem Gemisch von 3 ccm Salpetersäure (d = 1,52) und 5 ccm konz. Schwefelsäure. Nach zweistündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur goß ich auf 40 g zerstoßenes Eis und erhielt nach dem Absaugen und Trocknen 0,1 g Reaktionsprodukt vom Smp. 209°.

Die Substanz kristallisiert aus Eisessig in kleinen gelben Nadeln, die bei 211° schmelzen. Die Mischprobe mit dem auf den oben erwähnten Wegen hergestellten Trinitro-Derivate zeigte keine Depression. Somit ist die Konstitution dieses Trinitro-Derivates als 3-Methyl-2,4,7-trinitro-fluorenon sichergestellt.

**6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure (XIX).**

Als Ausgangsmaterial wurde das 3-Chlor-2-amino-toluol verwendet, das über das Nitril in die 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure überführt wurde[40].

Man löst bei gewöhnlicher Temperatur 3 g 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure in 4,5 ccm Salpetersäure (d = 1,52) und läßt stehen. Nach 3–4 Stunden scheidet sich eine weiße Kristallmasse aus, die aus fast reiner 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure besteht, 2,3 g wiegt und bei 130° schmilzt. Durch Behandlung der salpetersauren Mutterlauge mit Wasser werden noch weitere 1,3 g vom Smp. 128–130° erhalten. Die Ausbeute steigt damit auf 95% der Theorie. Nach mehrmaliger Kristallisation aus Wasser und Benzol schmilzt die reine Säure bei 132,5°.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas schwerer in heißem Wasser und schwer in Petroläther und Ligroin. Sie kristallisiert in weißen Nadeln.

0,1141 g Subst. gaben 7,0 ccm $N_2$ (19°, 692 mm)
0,2967 g Subst. gaben 0,1946 g AgCl

$C_8H_6O_4NCl$ (215,59) Ber. N 6.50 Cl 16,45%
Gef. N 6,53 Cl 16,22%

**Konstitutionsbeweis.**

In ein Gemisch von 10 ccm Chinolin, 0,2 g Kupferchromit und 0,2 g Kupferpulver[43], das auf 210° erhitzt wurde, trägt man nach und nach 1 g der oben beschriebenen Säure ein. Es tritt sofort lebhafte Kohlensäure-Entwicklung auf. Nach 1–1½ Stunden ist die Reaktion zu Ende. Man versetzt nun das Gemisch mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß und treibt das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über. In der Vorlage sammelt sich eine kleine Menge eines gelben Öles an, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft.

Der Rückstand wird in 150 ccm Wasser suspendiert, auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt und dann mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser 6–7 Stunden lang oxydiert. Nach dem Erkalten saugt man den ausgeschiedenen Braunstein ab und wäscht mit viel heißem Wasser aus. Das Filtrat wird auf 50 ccm eingeengt und mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich eine weiße voluminöse Fällung aus, die abgesogen und in Natriumkarbonatlösung umgelöst wird. Nach der Kristallisation aus Wasser erhält man 0,1–0,2 g weiße Nadeln, die bei 238° (unkorr.) schmelzen. Eine Mischprobe mit reiner p-Nitro-benzoesäure vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

Zur weitern Charakterisierung wurde die erhaltene Säure durch Behandlung mit ätherischer Diazomethanlösung in ihren Methylester umgewandelt. Smp. 96° (unkorr.). Eine Mischprobe mit reinem p-Nitro-benzoesäure-methylester vom gleichen Smp. zeigte ebenfalls keine Depression.

**6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon (XX).**

10,75 g (0,05 Mol) 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure werden in 150 ccm Benzol gelöst, mit 10,4 g (0,05 Mol) Phosphorpentachlorid versetzt und das Gemisch während 5—6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, entfernt man das Benzol und das Phosphoroxychlorid durch Vakuumdestillation auf dem Wasserbade. Um das Säurechlorid rein zu erhalten, fügt man 30 ccm frisches Benzol hinzu und wiederholt die Destillation.

Man löst nun das Säurechlorid in 150 ccm Benzol und fügt 7 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen unter stetem Umschütteln hinzu. Dann läßt man das Reaktionsgemisch 5—6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem man von Zeit zu Zeit kräftig durchschüttelt. Darauf gießt man den Kolbeninhalt auf ein Gemisch von 500 g Eis und 25 ccm konz. Salzsäure, bläst das überschüssige Benzol mit Wasserdampf ab und läßt erkalten. Man erhält einen bräunlichen Rückstand, der abgesogen und mit 10%iger Sodalösung oder Natronlauge unter leichtem Erwärmen verrieben wird. Es wird erneut abgesogen und mit Wasser nachgewaschen. Nun löst man in heißem Alkohol, filtriert und läßt erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in gelblichen Kristallen ab, die bei 103—104° schmelzen. Ausbeute 75—80% der Theorie. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol (eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle) ist das Keton weiß und schmilzt bei 105°.

Das 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon besteht aus Büscheln derber, schwach gelblich weißer Nadeln, und ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Methanol und Äthylalkohol.

0,1555 g Subst. gaben 7,9 ccm $N_2$ (22°, 696 mm)
0,2918 g Subst. gaben 0,1522 g AgCl

$C_{14}H_{10}O_3NCl$ (275,69) Ber. N 5,08 Cl 12,86%
Gef. N 5,38 Cl 12,90%

**6-Methyl-3-nitro-2-amino-benzophenon (XXI).**

Man erhitzt 2 g 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon mit 10 ccm Alkohol, der in der Kälte mit Ammoniakgas gesättigt wurde,

im Einschlußrohr 60 Stunden auf 190–210°. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird nach erfolgter Reaktion auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und der Rückstand mit heißer konz. Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abgesogen und das 6-Methyl-3-nitro-2-amino-benzophenon mit Ammoniak ausgefällt. Die braune, manchmal harzige Masse wird nach dem Erkalten scharf abgesogen, in Benzol aufgelöst und durch eine 3–4 cm hohe Schicht Aluminiumoxyd filtriert. Nach dem Verdampfen des Benzols bleibt eine orange bis rötlich gefärbte Kristallmasse zurück, die mit ganz wenig warmem Alkohol verrieben, scharf abgesogen und schließlich aus Alkohol umkristallisiert wird. Auf diese Weise erhält man 0,9 g gelbe Plättchen, Ausbeute 49% der Theorie.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das reine 6-Methyl-3-nitro-2-amino-benzophenon, das nach vorherigem Sintern bei 124° schmilzt. Aus Benzol erhält man statt gelbe Plättchen gelbe Nadeln. Das Produkt ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

0,0962 g Subst. gaben 9,6 ccm $N_2$ (16°, 711 mm)
$C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256,25) Ber. N 10,93; Gef. N 11,03%

**1-Methyl-4-nitro-fluorenon (XXII) und**

**6-Methyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon (XXIII).**

Man löst 2 g 6-Methyl-3-nitro-2-amino-benzophenon in 22 ccm 80%iger Schwefelsäure und fügt eine Lösung von 0,65 g Natriumnitrit in 2 ccm konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur hinzu. Nun wird das Ganze rasch erwärmt, bis bei 80–95° rege Stickstoffentwicklung eintritt. Man läßt noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade stehen, wobei die Reaktion zu Ende geführt wird und das 1-Methyl-4-nitro-fluorenon als gelbe, flockige Masse ausfällt.

Nach dem Erkalten wird der Niederschlag scharf abgesogen, mit 5%iger Natronlauge verrieben, mit Wasser nachgewaschen und erneut abgesogen. Nach dem Trocknen bei 100° erhält man 1 g eines gelben Pulvers, das bei 203–206° schmilzt. Ausbeute 53% der Theorie.

Zur Reinigung löst man das Produkt in Benzol, filtriert die Lösung durch Aluminiumoxyd und kristallisiert den Rückstand nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nochmals aus Benzol.

Das 1-Methyl-4-nitro-fluorenon stellt gelbe Stäbchen dar, die bei 210–211° schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Benzol, Eisessig, Aceton und Toluol.

0,1204 g Subst. gaben 0,3105 g $CO_2$ und 0,0429 g $H_2O$
0,1019 g Subst. gaben 5,4 ccm $N_2$ (11°, 703 mm)

$C_{14}H_9O_3N$ (239,22) Ber. C 70,29 H 3,79 N 5,85%
Gef. C 70,37 H 3,99 N 5,89%

Derjenige Teil des rohen Reaktionsproduktes, der sich in verdünnter Natronlauge löste, wird mit Salzsäure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das geblich weiße Pulver wiegt 0,5 g. Nach mehreren Kristallisationen aus Benzol erhält man das reine 6-Methyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon in schwach gelblich gefärbten Plättchen vom Smp. 183–183,5°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

0,1005 g Subst. gaben 5,0 ccm $N_2$ (15°, 697 mm)
$C_{14}H_{11}O_4N$ (257,24) Ber. N 5,45; Gef. N 5,41%

**1-Methyl-4-amino-fluorenon (XXIV).**

Man löst 0,4 g 1-Methyl-4-nitro-fluorenon in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 4 ccm konz. Ammoniak und leitet bei gewöhnlicher Temperatur während einer Stunde Schwefelwasserstoff ein. Dann erhitzt man das Reaktionsgemisch ca. 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad, während dessen man einen schwachen Schwefelwasserstoffstrom unterhält. Nach Beendigung der Reaktion verdampft man die tiefrote Lösung zur Trockene und zieht den Rückstand mit heißer verdünnter Salzsäure aus. Das 1-Methyl-4-amino-fluorenon wird aus der abgekühlten salzsauren Lösung mit Ammoniak ausgefällt, der rote Niederschlag abgesogen und mit viel Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100–120° erhält man 0,2 g rotes Pulver, das bei 150–158° schmilzt. Ausbeute 57% der Theorie.

Zur Reinigung löst man das Produkt in Benzol und filtriert die Lösung durch Aluminiumoxyd. Nach dem teilweisen Verdampfen

des Lösungsmittels kristallisiert das 1-Methyl-4-amino-fluorenon in rubinroten Nadeln und schmilzt bei 161—162°. Es ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig.

13,07 mg Subst. gaben 0,81 ccm $N_2$ (22°, 723 mm)
$C_{14}H_{11}ON$ (209,24) Ber. N 6,69; Gef. N 6,82%

**1-Methyl-fluorenon (XXV).**

Man löst 0,15 g 1-Methyl-4-amino-fluorenon in 10 ccm konz. Schwefelsäure und fügt bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,06 g Natriumnitrit in 2 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Unter äußerer Kühlung versetzt man die dunkelbraune Lösung mit Eis und gießt dann die Diazolösung in 80 ccm siedenden Äthylalkohol, in dem 0,1 g KupferI-oxyd aufgeschlämmt ist. Man verdampft den Alkohol auf dem Wasserbad, läßt erkalten und nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf.

Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um das bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildete 1-Methyl-4-oxy-fluorenon zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und die Lösung durch eine 2 cm hohe Schicht Aluminiumoxyd filtriert. Hierauf destilliert man das Benzol bis auf ca. 2 ccm ab, gießt in eine kleine Kristallisierschale und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels scheiden sich 0,05 g gelbe Kristalle aus, die bei 98—99° schmelzen. Ausbeute 33% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt nochmals chromatographiert. Dabei erhöhte sich der Smp. auf 99—100°. Trotzdem der Smp. konstant blieb, war der Körper vielleicht nicht ganz rein, denn die Analyse ergab einen etwas zu niedern Kohlenstoffgehalt. Möglicherweise ist die Substanz schwer verbrennbar. Leider konnte die Analyse wegen Materialmangel nicht wiederholt werden.

19,31 mg Subst. gaben 60,48 mg $CO_2$ und 9,19 mg $H_2O$
$C_{14}H_{10}O$ (194,22) Ber. C 86,57 H 5,19%
Gef. C 85,47 H 5,33%

**6-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzoesäure (XXVI).**

3 g 6-Methyl-2-chlor-benzoesäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemisch von 33,5 g konz. Schwefelsäure und 8,5 g Salpetersäure (d = 1,52) gelöst. Nach ca. 6 Stunden scheiden sich weiße Kristalle ab. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser wird die Fällung vollständig. Man erhält so 4,5 g Säure vom Smp. 158°. Die Ausbeute ist quantitativ. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser erhält man weiße Nadeln vom Smp. 162,5°.

Die 6-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzoesäure ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in heißem Wasser und ganz wenig in Petroläther und Ligroin.

0,1240 g Subst. gaben 12,5 ccm $N_2$ (18°, 693 mm)
0,2439 g Subst. gaben 0,1370 g AgCl

$C_8H_5O_6N_2Cl$ (260,59) Ber. N 10,75 Cl 13,61%
Gef. N 10,78 Cl 13,89%

**6-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzophenon (XXVII).**

5,2 g 6-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzoesäure werden in 70 ccm Benzol gelöst, mit 4,2 g Phosphorpentachlorid versetzt und weiter so behandelt, wie es im Falle des 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon beschrieben ist. Zur Kondensation fügt man 3 g Aluminiumchlorid hinzu.

Das Rohprodukt schmilzt bei 148–150°. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man 3,6 g schwach gelbliche Nadeln vom Smp. 152°. Die Ausbeute beträgt 56% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt durch zweimalige Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Es schmilzt dann konstant bei 153°. Das Keton ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, weniger in Äther und Alkohol.

0,1186 g Subst. gaben 9,6 ccm $N_2$ (14°, 708 mm)
0,2495 g Subst. gaben 0,1111 g AgCl

$C_{14}H_9O_5N_2Cl$ (320,69) Ber. N 8,74 Cl 11,06%
Gef. N 8,97 Cl 11,01%

**6-Methyl-3,5-dinitro-2-amino-benzophenon (XXVIII).**

1 g 6-Methyl-3,5-dinitro-2-chlor-benzophenon wird mit 5 ccm Alkohol, der in der Kälte mit Ammoniak gesättigt wurde, 8 Stunden im Einschlußrohr auf 170—180° erhitzt. Die dunkler gewordene Lösung wird dann auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Um geringe rote Verunreinigungen zu entfernen, wird der Rückstand mit einigen Tropfen Alkohol angefeuchtet und scharf abgesogen. Zum Schluß kristallisiert man ihn aus Alkohol. Man erhält so 0,7 g gelbe Nadeln vom Smp. 165—166°. Ausbeute 74% der Theorie. Nach wiederholter Kristallisation aus Alkohol ist das Produkt rein und schmilzt bei 167°.

Es ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol, weniger gut in Alkohol.

0,1446 g Subst. gaben 0,2947 g $CO_2$ und 0,0491 g $H_2O$
0,0944 g Subst. gaben 11,8 ccm $N_2$ (12°, 710 mm)

$C_{14}H_{11}O_5N_3$ (301,25) Ber. C 55,81 H 3,68 N 13,95%
Gef. C 55,62 H 3,80 N 13,99%

**1-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon (XXIX).**

1,4 g 6-Methyl-3,5-dinitro-2-amino-benzophenon werden in einem Gemisch von 14 ccm konz. Schwefelsäure und 1,4 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,35 g Natriumnitrit in 13 ccm 80%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur diazotiert. Dann erhitzt man das Gemisch rasch auf 95—100°, bei welcher Temperatur rege Stickstoffentwicklung eintritt. Nach Beendigung der Reaktion fügt man vorsichtig 10 ccm Wasser hinzu und läßt erkalten. Dann saugt man den gelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit viel Wasser und trocknet bei 100°. Auf diese Weise erhält man 1 g Rohprodukt vom Smp. 185°. Ausbeute 76% der Theorie. Durch Kristallisation aus Eisessig bekommt man 0,8-0,9 g feine gelbe Nadeln vom Smp. 192,5°.

Das 1-Methyl-2,4-dinitro-fluorenon ist löslich in Benzol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Äther.

0,1388 g Subst. gaben 0,3002 g $CO_2$ und 0,0382 g $H_2O$
0,1049 g Subst. gaben 9,4 ccm $N_2$ (14°, 709 mm)

$C_{14}H_8O_5N_2$ (284,22) Ber. C 59,16 H 2,84 N 9,86%
Gef. C 59,02 H 3,08 N 9,94%

**6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon (XXX).**

Man löst 5,4 g 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzoesäure in 80 ccm Benzol, fügt 5,3 g Phosphorpentachlorid hinzu und erwärmt das Gemisch 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Wenn die Reaktion beendet ist, destilliert man das Benzol und das Phosphoroxychlorid im Vakuum ab, fügt 30 ccm Toluol hinzu und wiederholt die Destillation. Nach dem Erkalten löst man das Säurechlorid in 100 ccm Toluol, filtriert, wenn nötig, und fügt nach und nach 3,5 g Aluminiumchlorid hinzu. Man läßt nun das Ganze 5—6 Tage bei Zimmertemperatur stehen, indem man von Zeit zu Zeit kräftig durchschüttelt.

Das Reaktionsgemisch wird auf gleiche Weise aufgearbeitet, wie es für das 6-Methyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon beschrieben ist. Nach der ersten Kristallisation aus Alkohol erhält man 4,3 g schwach gelblich gefärbte Nädelchen, die zwischen 80 und 95° schmelzen. Ausbeute 59% der Theorie. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das analysenreine Produkt mit dem Smp. 108°.

Das 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon kristallisiert in weißen feinen Nadeln und ist in Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

0,1417 g Subst. gaben 6,4 ccm $N_2$ (16°, 710 mm)
0,2162 g Subst. gaben 0,1063 g AgCl

$C_{15}H_{12}O_3NCl$ (289,71) Ber. N 4,83 Cl 12,24%
Gef. N 4,98 Cl 12,16%

**6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-amino-benzophenon (XXXI).**

Man erhitzt 2 g 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-chlor-benzophenon mit 10 ccm Alkohol, der in der Kälte mit Ammoniak gesättigt wurde, im Einschlußrohr 50 Stunden auf 180—200°. Die dunkle Lösung wird dann auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und der Rückstand mit heißer konz. Salzsäure ausgezogen. Es bleiben meist

noch geringe Mengen Ausgangsprodukt zurück. Die salzsaure Lösung wird nun filtriert und das 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-amino-benzophenon mit Ammoniak ausgefällt. Der braune Niederschlag wird nach dem Erkalten scharf abgesogen, in Benzol aufgelöst und die benzolische Lösung durch eine 2–3 cm hohe Schicht Aluminiumoxyd filtriert. Nach dem Verdampfen des Benzols bleiben 1 g gelbe Nadeln vom Smp. 150—152°. Ausbeute 54% der Theorie. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man das reine Produkt, das bei 157° schmilzt.

Das 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-amino-benzophenon ist löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Eisessig und Toluol.

0,0733 g Subst. gaben 7,1 ccm $N_2$ (15°, 704 mm)
$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,28) Ber. N 10,37; Gef. N 10,63%

**1,6-Dimethyl-4-nitro-fluorenon (XXXII) und**

**6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon (XXXIII).**

Man löst 1 g 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-amino-benzophenon in 90 ccm 80%iger Schwefelsäure, fügt eine Lösung von 0,28 g Natriumnitrit in 2 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt das Ganze rasch auf 90°; es tritt dabei heftige Stickstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man vorsichtig mit 80–90 ccm Wasser, läßt erkalten, saugt den gelben Niederschlag ab und wäscht mit viel Wasser nach. Um das bei der Reaktion gebildete 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon auszuziehen, verreibt man den Rückstand mit 2–3%iger Natronlauge, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 100–120°. Man erhält so 0,5 g gelbes Pulver vom Smp. 219—221°. Ausbeute 53% der Theorie.

Um das Produkt rein zu haben, kristallisiert man es aus viel Alkohol, dann noch zweimal aus Eisessig um. Es schmilzt dann konstant bei 228,5–229°. Das 1,6-Dimethyl-4-nitro-fluorenon stellt gelbe Plättchen oder Nädelchen dar und ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol, Toluol und Eisessig.

11,61 mg Subst. gaben 30,12 mg $CO_2$ und 4,77 mg $H_2O$
10,90 mg Subst. gaben 0,58 ccm $N_2$ (21°, 726 mm)

$C_{15}H_{11}O_3N$ (253,25) Ber. C 71,13 H 4,38 N 5,53%
Gef. C 70,80 H 4,60 N 5,90%

Das beim Verkochen der Diazolösung gleichzeitig entstandene 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon ist im alkalischen Auszug des Rohproduktes enthalten. Man fällt es mit Salzsäure, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. So erhält man ein gelblich weißes Pulver vom Smp. 200°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol erhält man das reine Produkt vom Smp. 209 bis 210°.

Das 6,4′-Dimethyl-3-nitro-2-oxy-benzophenon ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Es besteht aus gelblich weißen Plättchen.

17,48 mg Subst. gaben 0,82 ccm $N_2$ (20°, 727 mm)
$C_{15}H_{13}O_4N$ (271,26) Ber. N 5,16; Gef. N 5,23%

## LITERATUR-VERZEICHNIS


1. E. Ostermayer und R. Fittig, B. *5*, 935 (1872).
2. R. Fittig und E. Ostermayer, A. *166*, 376 (1873).
3. R. Fittig, B. *6*, 187 (1873).
4. M. Berthelot, Ann. chim. [4], *12*, 222 (1867).
5. C. Graebe, B. *7*, 1624 (1874); A. *174*, 194 (1874).
6. C. Graebe und A. Rateanu, A. *279*, 257 (1894).
7. F. Moore und E. Huntress, Am. Soc. *49*, 1329 (1927).
8. A. Würmli, These (Freiburg, Schweiz).
9. a) M. Orchin u. E. Woolfolk, Am. Soc. *67*, 122;
   b) M. Orchin, Am. Soc. *67*, 497 (1945).
10. I. M. Heilbron, D. Hey u. R. Wilkinson, Soc. *1938*, 113; C. *1938*, II 3919.
11. L. Mascarelli u. B. Longo, G. *68*, 121 (1938); G. *71*, 289, 293, 297, 389 (1941); L. Mascarelli u. A. Angeletti, G. *68*, 29 (1938).
12. C. Finzi u. V. Bellavita, G. *66*, 421 (1926).
13. S. Uyeo, B. *73*, 661 (1940).
14. N. Elagina u. D. Zelinsky, C. *1942*, I 2769; siehe auch J. W. Cook und C. L. Hewett, Soc. *1936*, 62.
15. F. Ullmann u. E. Mallet, B. *31*, 1694 (1898).
16. A. Schaarschmidt u. J. Herzenberg, B. *53*, 1388 (1920).
17. W. C. Lothrop u. J. A. Coffman, Am. Soc. *63*, 2564 (1941).
18. L. Chardonnens u. Ch. Perriard, Helv. *28*, 597, 599 (1945).
19. P. J. Montagne, R. *28*, 449 (1909);
    P. J. Montagne u. J. Moll v. Charante, R. *32*, 164 (1913).
20. E. C. Britton, C. L. Moyle u. F. Bryner, Chem. Abstr. *39*, 4097 (1945).
21. R. Scholl u. C. Seer, A. *394*, 136, 137 (1912).
22. K. Alder u. H. F. Rickert, B. *71*, 382 (1938).
23. Shin-ichoro Fujise, B. *71*, 2461 (1938).
24. R. Anschütz u. G. Schultz, B. *9*, 1402 (1876); A. *196*, 44 (1879).
25. A. Bayer u. P. Friedländer, B *10*, 126;
    P. Friedländer, B. *10*, 534 (1877).
26. L. Chardonnens u. Ch. Perriard, Helv. *28*, 593 (1945).
27. G. Schultz, A. *203*, 103 (1880).
28. G. Goldschmiedt u. F. Schranzhofer, M. *16*, 823 (1895).
29. O. Diels, B. *34*, 1758 (1901).
30. F. Ullmann u. H. Bleier, B. *35*, 4276 (1902);
    vgl. R. Stoermer u. H. Fincke, B. *42*, 3118 (1909).

31. A. Sieglitz u. J. Schatzkes, B. *54*, 2071 (1921).
32. L. Chardonnens u. Ch. Perriard, Helv. *28*, 595 (1945).
33. F. Ullmann u. J. Broido, B. *39*, 360 (1906).
34. L. Chardonnens u. Ch. Perriard, Helv. *28*, 596 (1945).
35. A. Claus u. N. Davidsen, A. *265*, 347 (1891).
36. E. Bamberger u. O. Baudisch, B. *42*, 3581 (1909).
37. K. Brand u. H. Zöller, B. *40*, 3333 (1907).
38. K. Brand u. J. Steiner, B. *55*, 883 (1922).
39. A. Weißberger, H. Bach u. E. Straßer, Soc. *1935*, 70.
40. J. Kenner u. E. Witham, Soc. *119*, 1458 (1921).
41. G. Jacini, G. *70*, 621 (1940).
42. M. Whelen, C. *1940*, II 129. A. P. 2 181 034.
43. R. Ruggli u. F. Brandt, Helv. *27*, 274 (1944).

## CURRICULUM VITAE

Am 2. Juni 1919 wurde ich, Hermann Lienert, in Einsiedeln als Sohn des Hermann und der Karolina, geb. Meier, geboren. Nach Absolvierung der Primar- und eines Teils der Sekundarschule besuchte ich während 8 Jahren das Gymnasium des Stiftes Einsiedeln, wo ich im Sommer 1940 die Matura bestand.

Im Herbst desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg (Schweiz). Am 1. Juni 1943 wurde ich vom hohen Staatsrat des Kantons Freiburg zum Unterassistenten und am 10. November 1944 zum Assistenten am Chemischen Institut der Universität ernannt.

Ich besuchte Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren: Bays, Blum, Chardonnens, Dessauer, de Diesbach, Giovannini, Halbig, Schuler, Ursprung und Weber.

An dieser Stelle möchte ich allen meinen verehrten Lehrern meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.